

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-25612

(P 2 0 0 2 - 2 5 6 1 2 A)

(43) 公開日 平成14年1月25日 (2002. 1. 25)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード' (参考)
H01M 10/40		H01M 10/40	A 5H029
4/58		4/58	5H050

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-206470 (P 2000-206470)

(22) 出願日 平成12年7月7日 (2000. 7. 7)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 加藤 清美

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 村井 祐之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

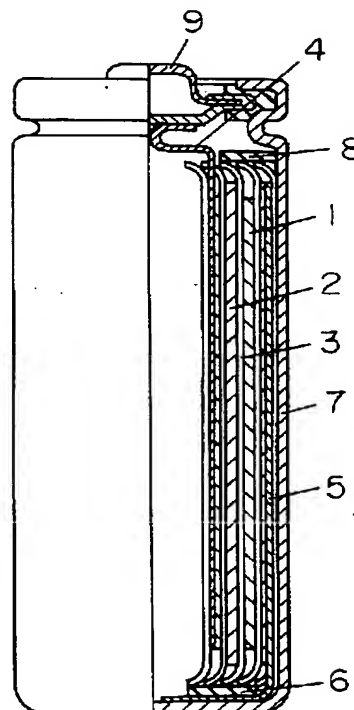
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 ビニレンカーボネート及びビニレンカーボネート誘導体の少なくとも1種類を含有する非水電解液二次電池において、高温保存時のガス発生を抑制した、充放電サイクル特性の良好な電池を提供する。

【解決手段】 リチウムを吸蔵、放出することが可能な材料で、リチウムと1種以上の遷移金属を含有する複合酸化物からなる正極と、黒鉛からなる負極と非水電解液とを備え、前記非水電解液に、充放電を少なくとも1回以上繰り返した後に、非水電解液中にビニレンカーボネート及びビニレンカーボネート誘導体の少なくとも1種を5~5000ppm含有させるものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極と、リチウムを吸蔵、放出可能な黒鉛からなる負極と非水電解液とを備えた非水電解液二次電池の製造方法であって、ビニレンカーボネート及びビニレンカーボネート誘導体の少なくとも1種を非水電解液中に0.5～10重量%添加した非水電解液を注液して電池を構成した後、電池に充放電を少なくとも1回以上繰り返し、電池を充電状態で放置することにより、前記非水電解液中にビニレンカーボネート及びビニレンカーボネート誘導体の少なくとも1種を5～5000ppm含有させる非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項2】 正極の複合酸化物が遷移金属としてコバルト、ニッケル、マンガンからなる群のうちのいずれかを少なくとも1種以上含む請求項1記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項3】 非水電解液はエチレンカーボネートと鎖状エステルを含有する請求項1記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項4】 鎖状エステルは、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートからなる群のうちの少なくとも1種以上である請求項3記載の非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項5】 リチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極と、リチウムを吸蔵、放出可能な黒鉛からなる負極と非水電解液とを備えた非水電解液二次電池であって、ビニレンカーボネート及びビニレンカーボネート誘導体の少なくとも1種を非水電解液中に0.5～10重量%添加した非水電解液を注液して電池を構成した後、電池に充放電を少なくとも1回以上繰り返し、電池を充電状態で放置することにより、前記非水電解液中にビニレンカーボネート及びビニレンカーボネート誘導体の少なくとも1種を5～5000ppm含有させた非水電解液二次電池。

【請求項6】 正極の複合酸化物が遷移金属としてコバルト、ニッケル、マンガンからなる群のうちのいずれかを少なくとも1種以上含む請求項5記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】 非水電解液はエチレンカーボネートと鎖状エステルを含有する請求項5記載の非水電解液二次電池。

【請求項8】 鎖状エステルは、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートからなる群のうちの少なくとも1種以上である請求項7記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解液二次電池とその製造方法に関し、特にその非水電解液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、パソコンおよび携帯電話等の電子機器の小型軽量化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として、高エネルギー密度を有する二次電池が要求されている。この中でリチウムを活性物質とする非水電解液二次電池はとりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。従来、この電池には負極に金属リチウム、正極に二硫化モリブデン、二酸化マンガン、五酸化バナジウムなどが用いられ、3V級の電池が実現されていた。

【0003】 ところが、負極に金属リチウムを用いた場合、充電時に樹脂状（デンドライト状）リチウムの析出が起こり、充放電の繰り返しとともに極板上に堆積した樹脂状リチウムが、極板から分離して電解液中を浮遊し、正極と接触して微少短絡を起こし、充放電効率が100%未満となり、サイクル寿命が短くなるという問題があった。また、樹脂状リチウムは表面積が大きく、反応性が高いため、安全性の点でも問題があった。

【0004】 そこで、最近では金属リチウムの代わりに、負極に炭素材を用い、正極にリチウム含有複合酸化物を用いたリチウムイオン二次電池が研究の中心となり、一部商品化されている。この電池では負極においてリチウムは炭素中にイオンとして吸蔵された状態で存在するため、従来の金属リチウム系のような問題がなく、非常に安全であるとされている。

【0005】 しかしながら、結晶性の高い高容量の炭素材料を負極に用いた場合には充放電サイクルを繰り返すと、炭素材料の集電体からの脱離が観測され、反応部が減少するために容量が低下するという問題があった。この脱離は電解液中で溶媒分子により溶媒和されたリチウムイオンの挿入に起因すると考えられている。

【0006】 特開平8-45545号公報においてビニレンカーボネートまたはビニレンカーボネート誘導体を添加し、炭素材料上に不動態化層を形成して、溶媒和されたリチウムイオンの溶媒分子の挿入を阻止し、炭素材料の脱離を抑制することが記載されており、その添加量は、好ましくは非水電解液溶媒の0.01～10重量%、最大50重量%まで添加しても支障はないと記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記の範囲でビニレンカーボネートまたはビニレンカーボネート誘導体を添加した非水電解液で電池を作製し、充電状態で高温下に保存した場合、ガス発生量の増加に伴い、電池内圧が上昇して、電流遮断機構が作動することがある。これは炭素材料の比表面積や、正極材料、非水電解液溶媒の違い、またそれらの組み合わせの違いにより、炭素材料上に不動態被膜を形成させる際に消費されるビニレンカーボネートまたはビニレンカーボネート誘導体の量が異なり、過剰に残存するビニレンカーボネートまたは

ビニレンカーボネート誘導体が高温保存時のガス発生量を増加させていると考えられる。

【0008】高温保存時にガス発生量が増加し、電池内の上昇して電流遮断機構が作動してしまうことは電池の信頼性に関わる重要な問題である。

【0009】本発明は、上記の課題を解決するものであり、高温保存時のガス発生量の増加を伴うことなく、また、負極の炭素材料上に安定な被膜を形成させることで充放電サイクル寿命特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

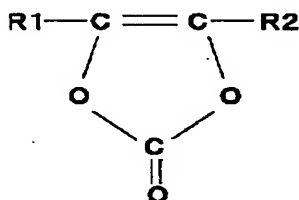
【0010】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために本発明の非水電解液二次電池は、リチウムをドープ・脱ドープすることが可能な材料で、リチウムと1種以上の遷移金属を含有する複合酸化物からなる正極と、黒鉛からなる負極と非水電解液とを備える非水電解液二次電池において、前記非水電解液に、ビニレンカーボネート及びビニレンカーボネート誘導体の少なくとも1種を含有し、前記非水電解液二次電池において充放電を少なくとも1回以上繰り返した後に、前記非水電解液二次電池の非水電解液中にビニレンカーボネート及びビニレンカーボネート誘導体の少なくとも1種を5～5000ppm含有することを特徴とする。

【0011】ビニレンカーボネート及びビニレンカーボネート誘導体とは(化1)に示す構造を有する化合物である。

【0012】

【化1】



【0013】(但し、R1及びR2は各独立して、炭素数1～3のアルキル基を表す。R1及びR2が水素のときはビニレンカーボネート)。

【0014】上記(化1)で示されるビニレンカーボネート誘導体の具体例としては、3,4-ジメチルビニレンカーボネート、3,4-ジエチルビニレンカーボネートおよび3,4-ジプロピルビニレンカーボネートなどが挙げられる。

【0015】前記非水電解液の0.5～10重量%の割合でビニレンカーボネート及びビニレンカーボネート誘導体の少なくとも1種を添加した非水電解液を注液した後に充放電を少なくとも1回以上繰り返し、充電状態で放置することにより、前記非水電解液二次電池の非水電解液中にビニレンカーボネート及びビニレンカーボネート誘導体の少なくとも1種を5～5000ppm含有させると、高温保存時のガス発生量増加を伴うことなく、

また、負極の炭素材料上に安定な被膜を形成させることができるため良好なサイクル特性が得られるようになる。

【0016】また、非水電解液はエチレンカーボネートと鎖状エステルを含有することが好ましく、鎖状エステルは、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートのような鎖状炭酸エステルが好適である。

【0017】さらに、正極にリチウムとコバルト、ニッケル、マンガンより選択される1種以上の遷移金属を含有する複合酸化物を用いた場合には、本発明の効果が十分に発揮される。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解液二次電池は、リチウムをドープ・脱ドープすることが可能な材料で、リチウムと1種以上の遷移金属を含有する複合酸化物からなる正極と、黒鉛からなる負極と非水電解液とを備える非水電解液二次電池において、前記非水電解液に、ビニレンカーボネート及びビニレンカーボネート誘導体の少なくとも1種を含有し、前記非水電解液二次電池において充放電を少なくとも1回以上繰り返した後に、前記非水電解液二次電池の非水電解液中にビニレンカーボネート及びビニレンカーボネート誘導体の少なくとも1種を5～5000ppm含有するものを使用することとする。

【0019】前記非水電解液の0.5～10重量%の割合でビニレンカーボネート及びビニレンカーボネート誘導体の少なくとも1種を添加した非水電解液を注液した後に充放電を少なくとも1回以上繰り返し、充電状態で放置することにより、前記非水電解液二次電池の非水電解液中にビニレンカーボネート及びビニレンカーボネート誘導体の少なくとも1種を5～5000ppm含有させると、高温保存時のガス発生量増加を伴うことなく、また、負極の炭素材料上に安定な被膜を形成させることができるため良好なサイクル特性が得られるようになる。

【0020】なお、非水電解液はエチレンカーボネートと鎖状エステルを含有することが好ましく、鎖状エステルは、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートのような鎖状炭酸エステルが好適であるが、プロピオン酸メチル、酪酸メチルなどの鎖状エステルを用いても良い。

【0021】また、上記非水電解液の電解質は、特に特定されず、非水電解液二次電池で通常用いられるものがいずれも使用できる。具体的にはLiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂などが使用でき、このうち特にLiPF₆、LiBF₄を使用することが望ましい。

【0022】一方、上記電解液と組み合わせて用いられる正極としては、リチウムとコバルト、ニッケル、マン

ガンより選択される1種以上の遷移金属を含有する複合酸化物を用いると本発明の効果が十分に発揮される。

【0023】なお、電池の形状は円筒形、角形、ボタン型など、種々の形状にすることができ、負極、正極の態様をそれに応じて変更すればよい。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0025】図1に本発明の円筒形非水電解液二次電池の縦断面図を示す。この電池は以下のようにして作製した。

【0026】図1において、正極板1はコバルト酸リチウム(LiCoO_2)を活性物質とし、これに導電剤としてアセチレンブラックを3重量%混合した後、結着剤としてポリ4フッ化エチレン樹脂の水性ディスパージョンを7重量%練合してペースト状とした合剤を、アルミニウム箔の集電体の両面に塗着、乾燥し、圧延したものである。その端部には正極リード板4をスポット溶接している。

【0027】負極板2は黒鉛を活性物質とし、結着剤としてスチレン/ブタジエンゴムの水性ディスパージョンを3重量%練合してペースト状とした合剤を、銅箔の集電体の両面に塗着、乾燥し、圧延したものである。そして負極板の端部には負極リード板5をスポット溶接している。

【0028】セパレータ3は、厚みが30 μm のポリエチレン製のセパレータを用いた。そして、負極板、セパレータ、正極板を渦巻き状に巻回して極板群を構成した。

【0029】次にこの極板群の上下部を温風で加熱し、セパレータ3を熱収縮させた。そして極板群の下側に下部絶縁リング6を装着し、電池ケース7に収容して負極リード板5を電池ケース7にスポット溶接した。また極板群の上側には、上部絶縁リング8を装着し、電池ケース7の上部に溝入れして、あらかじめガasketが組み込まれた組立封口板9と正極リード4をレーザー溶接した後、非水電解液を注液した。

【0030】非水電解液はエチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)を混合した溶媒中に六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を溶解させ、この非水電解液に非水電解液の0.5重量%のビニレンカーボネートを加えたものを用いた。組立封口板9を電池ケース7に装着し、カシメ封口して電池を組立てた。この電池の寸法は、外径16mm、総高50mmである。

【0031】そして、この電池を周囲温度30℃において、120mAの定電流で4.1Vまで充電を行い、続いて120mAの定電流で3.0Vまで放電を行う充放電を2回繰り返し、さらに、120mAの定電流で4.1Vまで充電を行った後、周囲温度40℃下で1週間放

置した。この電池を実施例1の電池とした。

【0032】非水電解液に非水電解液の1.0重量%のビニレンカーボネートを加えた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、この電池を実施例2の電池とした。

【0033】非水電解液に非水電解液の3.0重量%のビニレンカーボネートを加えた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、この電池を実施例3の電池とした。

【0034】非水電解液に非水電解液の10.0重量%のビニレンカーボネートを加えた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、この電池を実施例4の電池とした。

【0035】非水電解液に非水電解液の3.0重量%のビニレンカーボネートを加え、カシメ封口後の電池を充放電を行わないで周囲温度40℃下で1週間放置した以外は実施例1と同様にして電池を作製し、この電池を比較例1の電池とした。

【0036】非水電解液に非水電解液の10.0重量%のビニレンカーボネートを加え、カシメ封口後の電池を周囲温度30℃において、120mAの定電流で4.1Vまで充電のみを行った後、周囲温度40℃下で1週間放置した以外は実施例1と同様にして電池を作製し、この電池を比較例2の電池とした。

【0037】非水電解液に非水電解液の15.0重量%のビニレンカーボネートを加えた以外は実施例1と同様にして電池を作製し、この電池を比較例3の電池とした。

【0038】ビニレンカーボネートを加えない非水電解液を用いた以外は比較例1と同様にして電池を作製し、この電池を比較例4の電池とした。

【0039】以上のように作製した実施例1~4の電池および比較例1~4の電池より、電解液を取り出し、電解液中のビニレンカーボネートの含有量を測定した。そして、実施例1~4の電池および比較例2、3の電池を各5セルずつ用意して、20℃環境下において、放電電流700mA、放電終止電圧3.0Vの定電流放電を行い、最大電流500mA、終止電圧4.2Vの2時間定電流定電圧充電を行った後に、周囲温度85℃下で5日間放置後の電池内のガス発生量を測定した。

【0040】なお、比較例1、4の電池については最大電流500mA、終止電圧4.2Vの2時間定電流定電圧充電のみを行った後に、周囲温度85℃下で5日間放置後の電池内のガス発生量を測定した。さらに、実施例1~4の電池および比較例1~4の電池を各5セルずつ用意して、20℃環境下において、最大電流500mA、終止電圧4.2Vの2時間定電流定電圧充電と放電電流700mA、放電終止電圧3.0Vの定電流放電を繰り返し、電池容量が初期容量(1サイクル目の電池容量)の50%になるサイクル数を測定した。

【0041】これらの電池のビニレンカーボネートの含有量と周囲温度85℃下で5日間放置後の電池内のガス

発生量の平均値、初期容量50%容量維持サイクル数の平均値を(表1)に示す。

【0042】

【表1】

	ビニレンカーボネート 含有量 (ppm)	85℃5日間保存後 ガス発生量 (cc)	初期容量の 50%容量維持 サイクル数
実施例1	8	2.0	724
実施例2	22	2.3	832
実施例3	832	2.4	1025
実施例4	5089	2.8	1112
比較例1	9870	7.3	713
比較例2	8594	6.8	814
比較例3	21346	8.7	1207
比較例4	測定不能	2.1	658

【0043】(表1)の結果から、実施例1～4の電池の85℃5日保存後のガス発生量は、ビニレンカーボネートを加えていない比較例4の電池とほぼ同等のガス発生量であった。それに対し、ビニレンカーボネートの含有量が5000ppm以上の比較例1～3の電池の85℃5日保存後のガス発生量は、実施例1～4の電池や比較例4の電池のガス発生量の約2倍以上となっており、著しく増加していることがわかった。これは、過剰に残存するビニレンカーボネートが高温保存時に選択的に分解され、ガス発生を伴うためと考えられる。

【0044】サイクル寿命については実施例1～4の電池においても、比較例1～3の電池においても、ビニレンカーボネートを加えていない比較例4の電池に比べ、サイクル寿命が増大した。これは、ビニレンカーボネートが負極の炭素材料上に不動態化層を形成したため、サイクル寿命が増大したと考えられる。

【0045】ビニレンカーボネートの添加量は同じで、カシメ封口後から雰囲気温度40℃下に放置する前までの処理が異なる実施例3、4と比較例1、2の電池を比べると、実施例3、4の電池のほうが良好なサイクル特性が得られた。

【0046】また、ビニレンカーボネートの添加量や残存量は多いが、カシメ封口後、実施例1～4の電池と同様の処理をした比較例3の電池においても良好なサイクル特性が得られた。これは、注液、カシメ封口後に充放電を繰り返し、充電状態で放置したために、ビニレンカーボネートが負極の炭素材料上に、より強固で安定な被膜を形成したため、良好なサイクル特性が得られたと考

えられる。

【0047】また、ビニレンカーボネートに安定な被膜を形成させるためには、注液、カシメ封口後の最初の充電電流は0.2C以下の電流値が望ましい。

【0048】

【発明の効果】以上のように本発明では、非水電解液の0.5～10重量%の割合でビニレンカーボネート及びビニレンカーボネート誘導体の少なくとも1種を添加した非水電解液を注液した後に充放電を少なくとも1回以上繰り返し、充電状態で放置することにより、前記非水電解液二次電池の非水電解液中にビニレンカーボネート及びビニレンカーボネート誘導体の少なくとも1種を5～5000ppm含有させると、高温保存時のガス発生量増加を伴うことなく、また、負極の炭素材料上に安定な被膜を形成させることができるため、良好なサイクル特性を有する電池を提供することができる。

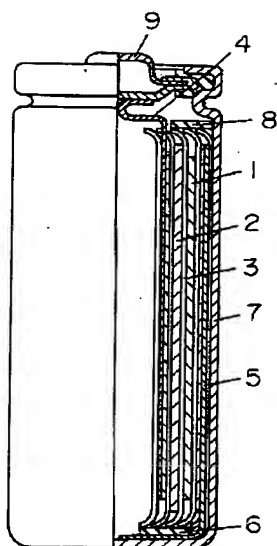
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液二次電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1 正極板
- 2 負極板
- 3 セパレータ
- 4 正極リード板
- 5 負極リード板
- 6 底部絶縁板
- 7 電池ケース
- 8 上部絶縁板
- 9 組立封口板

【図 1】



フロントページの続き

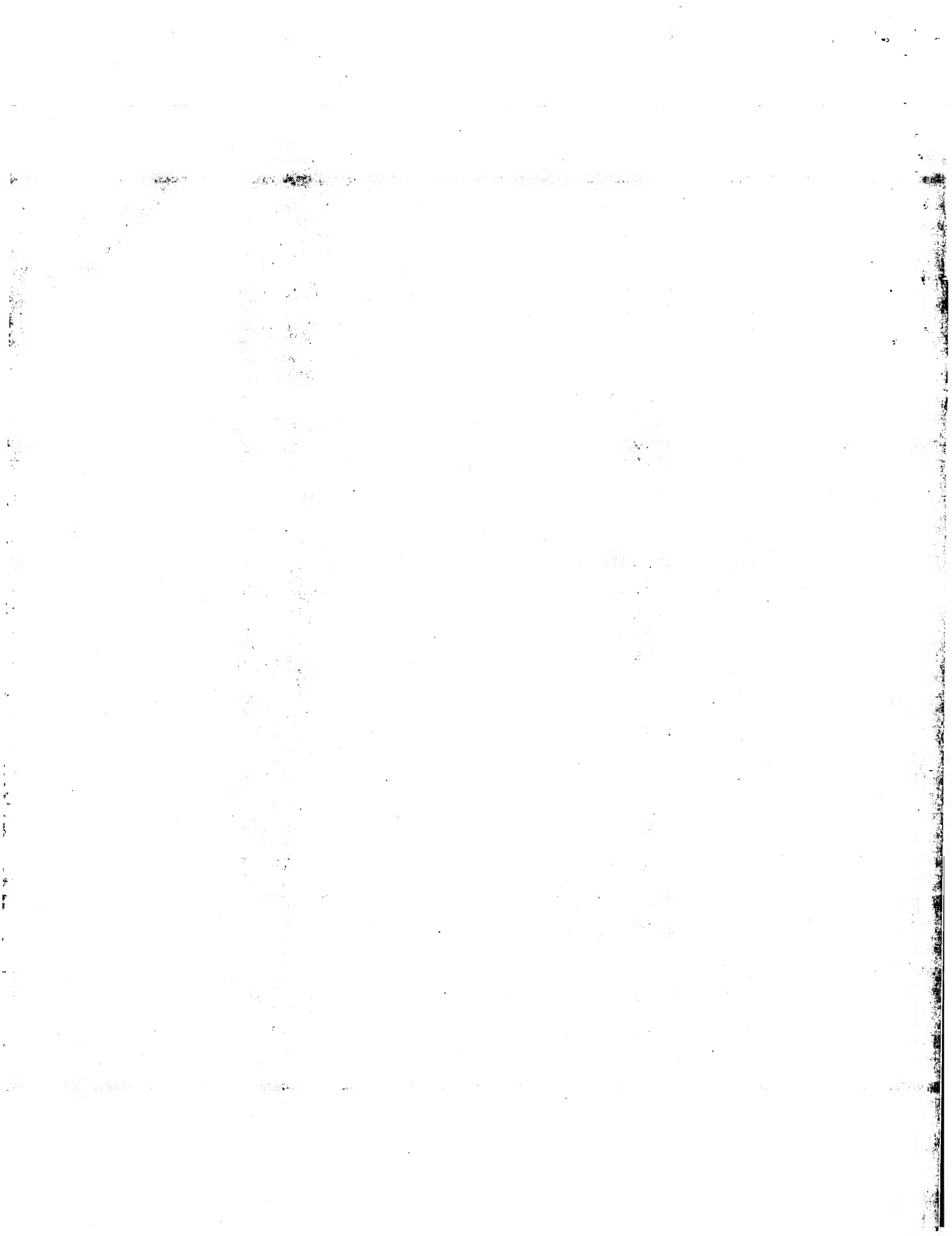
(72)発明者 北川 雅規
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 稲葉 幸重
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 丹羽 幸正
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL07 AM03 AM05
AM07 BJ02 BJ14 CJ16 CJ28
DJ09 HJ01
5H050 AA07 AA13 BA17 CA07 CA08
CA09 CA29 CB08 DA13 FA05
FA07 GA18 GA26 GA27 HA01

Extraction of JP-A-2002-025612

Claims:

1. A process for producing a secondary battery which comprises a positive electrode composed of a complex oxide containing lithium and a transition metal, a negative electrode composed of graphite capable of occluding or releasing lithium, and a nonaqueous electrolyte, said process comprising the steps of
injecting, into the battery, a nonaqueous electrolyte containing 0.5 to 10 wt.% of at least one of vinylene carbonate and derivatives thereof,
carrying out the charge/discharge of the battery at least once, and
leaving the battery to stand alone in a charged state so that the nonaqueous electrolyte can contain 5 to 5,000 ppm of at least one of vinylene carbonate and derivatives thereof.
2. The process according to claim 1, wherein the complex oxide of the positive electrode contains, as the transition metal, at least one selected from the group consisting of cobalt, nickel and manganese.
3. The process according to claim 1, wherein the nonaqueous electrolyte contains ethylene carbonate and chain ester.



4. The process according to claim 3, wherein the chain ester is at least one selected from the group consisting of dimethyl carbonate, ethyl methyl carbonate and diethyl carbonate.
5. A secondary battery comprising a positive electrode composed of a complex oxide containing lithium and a transition metal, a negative electrode composed of graphite capable of occluding or releasing lithium, and a nonaqueous electrolyte, characterized in that the nonaqueous electrolyte containing 0.5 to 10 wt.% of at least one of vinylene carbonate and derivatives thereof is injected into the battery; the charge/discharge of the battery is carried out at least once; and the battery is left to stand alone in a charged state so that the nonaqueous electrolyte can contain 5 to 5,000 ppm of at least one of vinylene carbonate and derivatives thereof..
6. The secondary battery according to claim 5, wherein the complex oxide of the positive electrode contains, as the transition metal, at least one selected from the group consisting of cobalt, nickel and manganese.
7. The secondary battery according to claim 5, wherein the nonaqueous electrolyte contains ethylene carbonate and chain ester.
8. The secondary battery according to claim 7, wherein

the chain ester is at least one selected from the group consisting of dimethyl carbonate, ethyl methyl carbonate and diethyl carbonate.

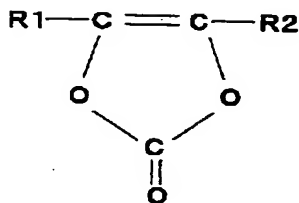
- Omitted -

[0011]

Vinylene carbonate or a derivative thereof is a compound having a structure represented by the chemical formula 1:

[0012]

[Chemical formula 1]



[0013]

(wherein each of R1 and R2 independently represents an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms, provided that the compound is vinylene carbonate when R1 and R2 are hydrogen atoms).

[0014]

Examples of derivatives of vinylene carbonate of the above chemical formula 1 are 3,4-dimethylvinylene carbonate, 3,4-diethylvinylene carbonate, 3,4-dipropylvinylene carbonate, etc.

[0015]

The above nonaqueous electrolyte containing 0.5 to 10 wt.% of at least one of vinylene carbonate and derivatives

thereof is injected into the battery, and then, the charge/discharge of the battery is carried out at least once. Then, the battery is left to stand alone in a charged state so that the nonaqueous electrolyte in the secondary battery can contain 5 to 5,000 ppm of at least one of vinylene carbonate and derivatives thereof. The resultant secondary battery can be stored at a high temperature without an increase in the amount of a generated gas. In addition, a stable film can be formed on the carbon material of the negative electrode, and thus, good cyclic characteristics can be obtained.

- Omitted -

[0027]

The negative electrode plate (2) is obtained as follows. A paste-like compounded material is prepared by kneading graphite as an active material and 3 wt.% of an aqueous dispersion of styrene/butadiene rubber as a binder. The paste-like compounded material is applied on both sides of a collector of a copper foil, dried and rolled to provide the negative electrode plate. Then, a negative electrode lead plate (5) is fixed to an end portion of the negative electrode plate (2) by spot welding.

- Omitted -

